

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14402

研究課題名（和文）単結晶ジルコニアナノシートを利用した微小固体酸化物形燃料電池の開発

研究課題名（英文）Single Crystal Zirconia Nanosheets for Portable Solid Oxide Fuel Cells Using

研究代表者

山田 哲也（Yamada, Tetsuya）

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：50823142

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池の電解質を薄膜化することは、動作温度の低温下、耐久性の向上、高効率化と高出力化、そして小型・軽量化につながる。そこで、単結晶のジルコニアナノシート合成に取り組み、電解質の薄膜化を目指した。ジルコニアナノシートの電気特性を評価したところ、20 V程度までは電子を通さないことがわかった。この電圧値は直列につなげることのできるセルの個数に関係すると考えられる。固体酸化物形燃料電池を小型化するために平板状のセルを搭載できる断熱性と耐熱性を持つリアクター作製に取り組み、500 /cmという大きな熱勾配が生じるにも関わらず壊れない極めて高い耐熱性を持つ構造を作ること成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これからの技術発展を支えるためには環境に優しく小型で高密度なエネルギーが必要になる。高いエネルギー変換効率とエネルギー密度を持つ固体酸化物形燃料電池は次世代エネルギーを支えるエネルギー基盤の一つとして考えられ、現在は定置用電源として普及されつつある。本研究で行ったジルコニアナノシートを使った電解質作製とマイクロリアクター開発における研究成果は大型の定置用電源から『手のひらサイズの小型化』に貢献するものであると考えている。

研究成果の概要（英文）：Thinner electrolytes for solid oxide fuel cells lead to lower operating temperatures, improved durability, higher efficiency and output, and smaller and lighter weight. Therefore, we worked on synthesizing single-crystal zirconia nanosheets and aimed at thinning the electrolyte. The electrical properties of the zirconia nanosheets were evaluated and found to be impervious to electrons up to about 20 V. This voltage value is considered to be related to the number of cells that can be stacked in series. In order to reduce the size of solid oxide fuel cells, we worked on the fabrication of a reactor with thermal insulation and thermal resistance that can accommodate planer cells and succeeded in creating a structure with thermal resistance that does not break down despite a large thermal gradient of 500 °C/cm.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノシート マイクロリアクター 固体酸化物形燃料電池 ジルコニア イオン液体 イオノサーマル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

持続的な発展を実現するために環境に優しい次世代エネルギーが必要である。この次世代エネルギー生成に必要な要素は、1. 高いエネルギー変換効率、2. 高いエネルギー密度と出力密度、3. エネルギー燃料の種類が少なくなることがある。この3つの要素を満たす候補として固体酸化物形燃料電池が挙げられる。固体酸化物形燃料電池はカルノーサイクルの制限を受けないため、高いエネルギー変換効率を実現できる。さらに、エネルギー燃料の制約が少なく、環境への負荷が少ないエネルギー生成システムである。

現在の固体酸化物形燃料電池の課題は電解質の薄膜化であり、これが実現できれば動作温度の低温下、耐久性の向上、高効率化と高出力化、そして小型・軽量化が可能となる。筆者らはイオノサーマル法というイオン液体でナノ粒子を結晶成長させる方法を取り入れ、ジルコニアの単結晶ナノシートの合成に成功した(Yamada et al., ACS Applied Nano Materials, 2019. Front cover selected.)。現時点でわかっているこのジルコニアナノシートの特徴を以下に示す。

1. 膜厚が数ナノメートルと薄い(約 4 nm)。
2. 高い絶縁性(絶縁破壊電圧 20 V)をもち、エネルギー損失の低い電解質が期待できる。
3. 結晶の粒界を持たない単結晶ナノシートであり、高いイオン伝導率が期待できる。

本研究課題ではこのジルコニアナノシートを利用し、電解質の厚さをナノレベルに引き下げる。

また、イオノサーマル法により合成した単結晶のジルコニアナノシートはバルク材料に比べて、表面積が大きく高いアスペクト比を持つことが期待される。そのため、ナノシートの材料表面の特性が顕在化し、バルク材料と異なる特性を示す可能性が考えられる。例えば、結晶表面では未結合原子(ダングリングボンド)が存在し、ナノシート内では酸素欠陥などが多くなることが予想される。さらに、ジルコニアの酸素イオン伝導は酸素欠陥のホッピングにより引き起こされており、酸素欠陥が多いジルコニアナノシートでは高い酸素イオン伝導率が期待できる。単結晶ジルコニアナノシートは酸素イオン伝導を阻害する結晶粒界が無い優れた電解質材料として期待できる。本研究課題では、ジルコニアナノシートにより電解質の薄膜化を行い、低温で動作する高耐久性・高効率・高エネルギー密度・高出力を兼ね備えた微小固体酸化物形燃料電池を開発する。

2. 研究の目的

本研究課題では固体酸化物形燃料電池の電解質として単結晶ジルコニアナノシートを利用し、電解質の厚さを薄くする。この電解質の薄膜化により動作温度の低温化、耐久性の向上、高効率化と高出力化、そして小型・軽量化を実現させる。ジルコニアナノシートを固体酸化物形燃料電池の電解質に応用し、高効率・高エネルギー密度・高出力を兼ね備えた次世代電池の開発を目的とする(図1)。

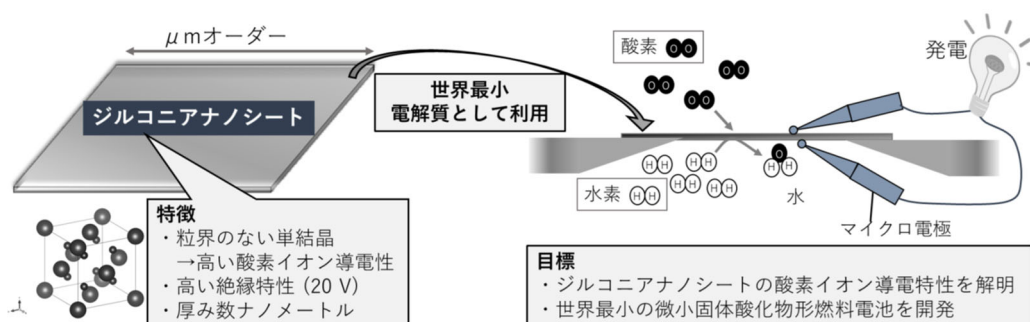


図1 単結晶ジルコニアナノシートを固体酸化物形燃料電池の電解質として利用。

3. 研究の方法

ジルコニアナノシート一枚の酸素イオン伝導率測定

塩化酸化ジルコニウム、ヘキサメチレンテトラミンをそれぞれイオン液体 (butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate) に加える。その後、200°C、1時間の条件で加熱し、 $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ を合成した。さらに、600°Cまで昇温させて白い粉末を得た。得られたサンプルをイソプロパノールに懸濁させ、伝導性のシリコン基板上に懸濁液を滴下することでナノシートを基板に配置した。その後、日立ハイテクのタングステンナノプローブを搭載した走査型電子顕微鏡を用いて、ナノシートの電気特性を4端子法により調べた。プローブの先端の直径は50 nmである。電気計測は0から40 Vの電圧を複数回掃引した。イオノサーマル法による単結晶のジルコニアナノシートを合成し、基板上にナノシートを配置させた。マイクロプローブを搭載した走査型電子顕微鏡でナノシートの面外方向の酸素イオン伝導率を計測した。

ジルコニアナノシートを利用した微小固体酸化物形燃料電池の開発

レーザーや切削加工を利用しマイクロ固体酸化物形燃料電池の組み立てに取り組んだ。マイクロデバイス内に作られた2つのマイクロ流路の間に電解質を配置できる構造になっている。小さい固体酸化物形燃料電池は表面積に対して発電量が少ないため、熱が逃げやすく高温で作動する固体酸化物形燃料電池の温度を維持するためには高い断熱性が必要になる。また、高い断熱性を達成した場合には大きな熱応力が発生するので高い耐熱性も必要になる。そこでマイクロ固体酸化物形燃料電池を作るための構造をシミュレーションにより調べた。

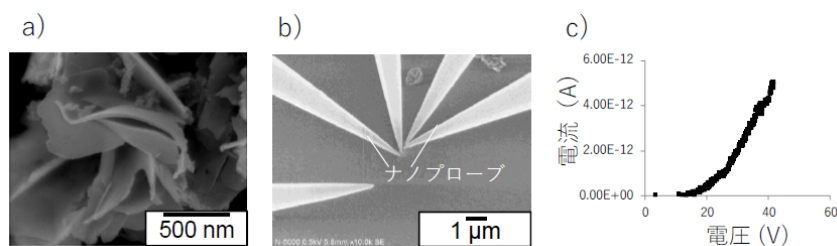


図2 a) ナノシートの電子顕微鏡写真、b) ナノシートの電気測定、c) 電圧と電流の関係

4. 研究成果

ナノプローブ電極搭載した走査型電子顕微鏡を用いて合成したナノシートの絶縁破壊電圧を調べた(図2 a,b)。絶縁破壊電圧はナノシートを実際に固体酸化物形燃料電池の電解質として利用したときに使える最大出力と関係のある重要なパラメータの一つである。電圧を0から40Vまで掃引したときの電流値をプロットしたところ、印加電圧が低い0から10V付近では流れる電流が小さく、検出限界以下の電流値となった(図2c)。また、電圧が20V以上になると明確な電流が観測され、30V以上になると印加電圧に対して直線的に電流値が増加した。最高の印加電圧である40V印加させたときの電流値は5 pA程度であった。プローブに流れた電流値から電流密度を計算したところ、250 mA/cm²と比較的大きな電流密度になっていることがわかった(40V印加)。また、電圧掃引を何度か繰り返した場合には、流れる電流値が増加する傾向が見られ、さらにサンプルによっては数十ボルト印加した場合にナノシートが破壊される様子が見られた。電流値が電圧に直線的に増加し始める領域を絶縁破壊電圧として考えたときに、その電圧は約20Vとなった。絶縁破壊電圧は、固体酸化物形燃料電池の高出力化を考えたとき、直列につなげることでできるセルの個数に関係すると考えられる。

ジルコニアのナノシート以外にもフッ素イオン伝導体であるフッカランタン (LaF_3) のナノシート合成にも取り組み、共沈法という高温を必要としない簡易な合成方法で LaF_3 ナノシートが合成できることを示した (図3)。また、単結晶のフッカランタンナノシートのイオン導電性を評価し、フッ素イオンセンサとして応用できることを示した¹。さらに、バルク状の単結晶の LaF_3 と多結晶 LaF_3 のイオン伝導性の違いをインピーダンス法により調べ、結晶内抵抗と粒界抵抗成分、そして、表面で起こるイオン交換抵抗成分を分離し評価した²。

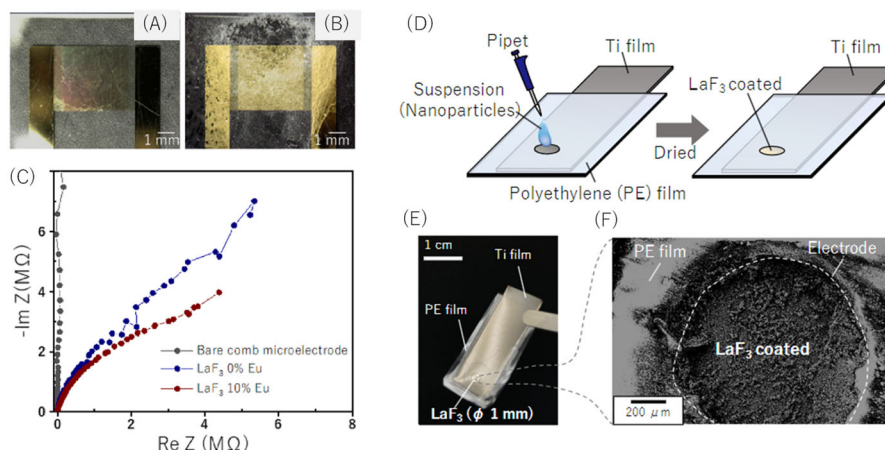


図3 (A) 楕形電極の写真、 LaF_3 ナノシートを成膜前、(B) ナノシート成膜後。(C) ナノシートのインピーダンス測定。(D) LaF_3 ナノシートのセンサ作製方法。(E) 作製したフッ素イオンセンサ写真、(F) センサ表面の電子顕微鏡写真

ジルコニアナノシートを利用した微小固体酸化物形燃料電池の開発

最後に、微小固体酸化物形燃料電池の設計と作製に着手した。微小の燃料電池の出力を 2 W と設定した場合には発熱量が少なく、熱自立するためには高い断熱性が必要であることが伝熱計算より明らかになった。高い断熱性を作る場合には大きな熱勾配 (500°C/cm 以上) が生まれ、大きな熱応力が発生し構造が破壊される。そのため、熱応力を逃がすための構造が重要になる。筆者らは自由度が高く熱応力を緩和できる構造をシミュレーションで推定し、設計した。

上記の通り耐熱構造を推定した後に、平板状セルを搭載できるマイクロリアクターの作製に着手した。リアクター内に燃料供給を行うためのマイクロ流路を層状化合物のマイカと

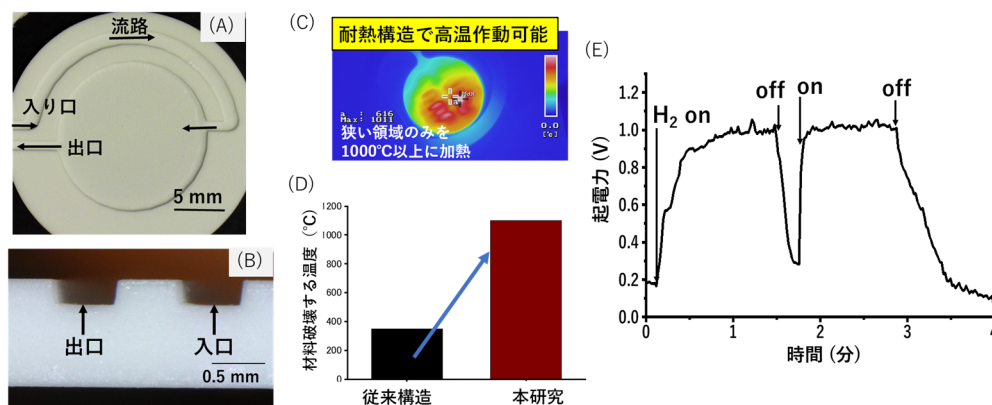


図4 (A) 流路の写真、上面視座。(B) 流路断面図。(C) 局所加熱の赤外線カメラ写真。(D) 耐熱性の評価。(E) 水素を導入した場合の起電力応答。

ガラスの複合材料であるホトベール上に作製した。ホトベールはセラミックスでありながら切削加工ができる材料であり、高い耐熱性と低い熱伝導率(1.5 W/m・K)を持つ小型 SOFC に適した材料である。ホトベール基板に幅 0.5 mm の燃料が供給できる流路を作製した (図 4 A, B)。燃料電池のセル設置箇所を局所加熱し、赤外線カメラで観察するとセルは動作する 700°C 以上に加熱できること、そして、マイクロリアクターの周辺は 100°C 付近になることがわかった (図 4 C)。この結果の特筆すべき点は、500°C/cm という大きな熱勾配が生じるにも関わらず壊れない極めて高い耐熱性に持つ構造が得られたことにある。従来の構造では 350°C 付近で熱応力によって構造が壊れるが、耐熱構造では 1100°C 付近まで壊れない結果が得られている (図 4 D)。

平板形状の固体酸化物形燃料電池セルをリアクター内部に設置し組み立て、水素ガスを流し起電力を測定した。水素導入時には約 1.1 V と理論値に近い起電力が生まれ、リアクター内部の密閉性が確認した。最後に燃料電池の部品を組み立て最終的なサイズは手のひらサイズの大きさに作ることができた (図 5 A, B)。固体酸化物形燃料電池は化学エネルギーを効率的に電気エネルギーに変換できるものであり、高密度な電池となりうる。本研究課題で得られた成果は、自律ロボットやドローン、Edge AI などの次世代デバイスを駆動させるためのエネルギーシステムを作るための一助となると考えられる。

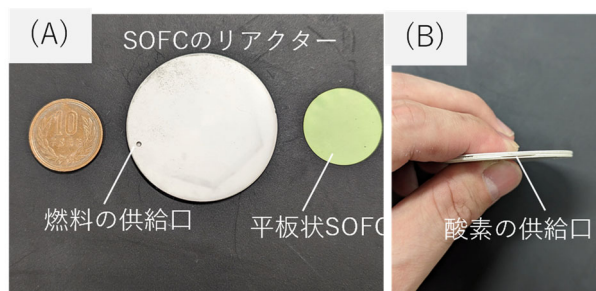


図 6 (A) 小型 SOFC の写真。(B) 小型 SOFC の断面写真

参考文献

1. Yamada, T. *et al.* Fluoride ion sensor based on LaF₃ nanocrystals prepared by low-temperature process. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **131**, 31–36 (2023).
2. Yamada, T. *et al.* All - solid - state fluoride ion - selective electrode using LaF₃ single crystal with PEDOT as solid contact layer. *Electroanalysis* (2022) doi:10.1002/elan.202200103.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamada Tetsuya, Kanda Kaito, Yanagida Yasuko, Mayanagi Gen, Washio Jumpei, Takahashi Nobuhiro	4. 巻 35
2. 論文標題 All solid state Fluoride Ion selective Electrode using LaF ₃ Single Crystal with Poly(3,4 ethylenedioxythiophene) as Solid Contact Layer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elan.202200103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Tetsuya, Kanda Kaito, Yanagida Yasuko, Mayanagi Gen, Washio Jumpei, Takahashi Nobuhiro	4. 巻 131
2. 論文標題 Fluoride ion sensor based on LaF ₃ nanocrystals prepared by low-temperature process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 31 ~ 36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.22127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 OKUBO Shingo, OZEKI Yoshihisa, YAMADA Tetsuya, SAITO Kosuke, ISHIHARA Noboru, YANAGIDA Yasuko, MAYANAGI Gen, WASHIO Jumpei, TAKAHASHI Nobuhiro	4. 巻 90
2. 論文標題 Facile Fabrication of All-solid-state Ion-selective Electrodes by Laminating and Drop-casting for Multi-sensing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 077001 ~ 077001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.22-00020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tetsuya YAMADA, Yasuko YANAGIDA
2. 発表標題 Morphology control of ZrO ₂ with two-dimensional structure in high-temperature ionic liquid
3. 学会等名 ICPE2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryutaro Torikai , Daiki Takeda, Tetsuya Yamada and Yasuko Yanagida
2. 発表標題 CANTILEVER STRUCTURE FOR PORTABLE SOLID OXIDE FUEL CELL WITH HIGH THERMAL INSULATION AND DURABILITY IN HARSH CONDITIONS
3. 学会等名 μTAS2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神田 海都, 山田 哲也, 柳田 保子, 真柳 弦, 鷺尾 純平, 高橋 信博
2. 発表標題 多結晶LaF3を用いたフッ素センサの性能向上に向けた 多結晶LaF3の開気孔の閉塞
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田哲也, 松下伸広 , 勝又健一 , 柳田保子
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池の電解質応用に向けた ジルコニアナノシートの電気化学測定
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神田海都、山田哲也、石原昇、柳田保子、 真柳弦、鷺尾 純平、高橋信博
2. 発表標題 導電性ポリマーによるフッ素イオンセンサの全固体型化と 新規フッ素イオン選択膜に向けたLaF3ナノ結晶の合成
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山田哲也、久保田雄太、牧之瀬 佑旗	4. 発行年 2023年
2. 出版社 日本工業出版株式会社	5. 総ページ数 6
3. 書名 クリーンエネルギー	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 可搬性を有する小型燃料電池	発明者 山田 哲也、鳥飼 龍太郎、柳田 保子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-153347	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------